

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

No. 7

PUBLICATION NUMBER : 63238217
PUBLICATION DATE : 04-10-88

APPLICATION DATE : 26-03-87
APPLICATION NUMBER : 62070416

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : SHIMIZU TETSUO;

INT.CL. : C21D 8/10 C21D 8/00 // C22C 38/00 C22C 38/18

TITLE : PRODUCTION OF SEAMLESS STEEL PIPE OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT LOW-TEMPERATURE TOUGHNESS AND STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled seamless steel pipe having excellent low-temp. toughness and stress corrosion cracking resistance by working a seamless steel pipe having a prescribed component compsn. at and in a specified temp. range and reduction of area then cooling the steel pipe down to a room temp. to form martensitic structure and subjecting the steel pipe to a tempering treatment in a prescribed parameter range.

CONSTITUTION: The seamless steel pipe of the martensitic stainless steel contg., by weight % 0.15~0.25% C, 0.20~1.00% Si, 0.20~1.00% Mn, ≤0.030% P, ≤0.0030% S, and 11.0~14.0% Cr is produced by a Mannesmann mandrel mill system. The steel pipe is then worked at 13~90% reduction of area in a 1,000~650°C range in the final hot finishing stage at the time of the above-mentioned production. The steel pipe after said working is cooled down to the room temp. to form the martensitic structure and is then subjected to the tempering treatment to bring the tempering parameter defined by $T(20+\log t)$ (T; °K, t; time) in a 20,500~21,600 range. The seamless steel pipe of the martensitic stainless steel having the excellent low-temp. toughness and stress corrosion cracking resistance is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-238217

| | | | |
|--------------------------|------|------------------------|-----------------------|
| ⑬ Int.CI. ¹ | 識別記号 | 府内整理番号 | ⑭公開 昭和63年(1988)10月4日 |
| C 21 D 8/10 8/00 | | D-7371-4K E-7371-4K | |
| // C 22 C 38/00 38/18 | 302 | Z-6813-4K | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁) |

⑮発明の名称 低温韌性および耐応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の製造方法

⑯特 願 昭62-70416
⑰出 願 昭62(1987)3月26日

⑱発明者 高田 庸 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲発明者 玉置 克臣 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳発明者 清水 哲雄 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑出願人 川崎製鉄株式会社

㉒代理人 弁理士 塩川 修治

明細書

1. 発明の名称

低温韌性および耐応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%でC 0.15 ~ 0.25%, Si 0.20 ~ 1.00%, Mn 0.20 ~ 1.00%, P 0.030%以下, S 0.0030 %以下, Cr 11.0 ~ 14.0%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管をマンネスマンマンドレルミル方式で製造するに際し、最終熱間仕上げ加工工程において1000 ~ 850 °Cの温度範囲で表面減少率を13 ~ 80%とする加工を与え、空冷まで冷却してマルテンサイト組織とした後、T (20 + log t) (T: °K, t: 時間) で定義される焼もどしパラメータを20500 ~ 21600 の範囲とする焼もどし処理を施すことを特徴とする低温韌性および耐応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、低温韌性および耐応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

SUS420鋼種で代表されるマルテンサイト系ステンレス鋼は、CO₂を含む腐食環境下で優れた耐食性を示すことから、油井管等の材料として注目されており、特に油井管として多用されている。

従来、11 ~ 14%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管はユージンセジュルネ方式と呼ばれる熱間押出法で製造してきた。ところが、最近では、マンネスマンプレグミル方式またはマンドレル方式の製造技術が進歩し、例えば特開昭59-208055号公報に開示されているように、11 ~ 14%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の上記マンネスマン圧延方式による製造が可能になり、該マンネスマン圧延方式で製造されたマルテンサイト系ステンレス鋼

目無鋼管が数多く実用に供されている。

ところで従来、鉄鋼材料の韧性を劣化させずに高強度を得る方法として、焼入れ、焼もどし処理が広く利用されている。この方法は、熱間圧延または鍛造により成形され冷却中にオーステナイトフェライト変態を生じて主としてフェライト。パーライト組織からなる材料を、再び変態を生じてすべてがオーステナイトとなる温度域まで再加熱し、次にこの温度域からフェライト・パーライトおよびベイナイト変態がほとんど生じない速度で冷却することによりその大部分をマルテンサイトからなる組織とし、最後にオーステナイト変態を生ずることのない範囲の温度領域(A_{c1}点以下)に加熱してマルテンサイト中に存在している多数の転位を消失させるとともに多量に固溶しているCを微細炭化物として析出させる工程から成る。

しかし、本発明の対象となる0.15~0.25%のCおよび11.0~14.0%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼は第2図に示すようにフェ

ライト・パーライト変態が起こり難いため、オーステナイト化加熱後の水冷の必要がなく、空冷によってすべてがマルテンサイト組織となる。一方この鋼種にオーステナイト化後の冷却過程で水冷を施すと、マルテンサイト変態時の内部応力により割れを生ずる。そこで、油井管等を用途対象とするマルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管の熱処理方法としては、一般に、オーステナイト化加熱-室温まで空冷-A_{c1}点以下の加熱-室温まで空冷のいわゆる焼鈍-焼もどしが採用されている。

マルテンサイト系ステンレス鋼油井管は普通熱間にによる成形後室温まで冷却され、その後上記熱処理を施されて、降伏応力56 kg/mm²以上の強度を付与され、使用に供されている。この鋼種は0.15~0.25%の比較的多量のC量を含有するマルテンサイト系ステンレス鋼であるため、低温韧性はそれ程良好でない。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、最近、油井掘削環境の悪化につ

れて、寒冷地での腐食が増加し、マルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管に対しても良好な低温韧性が要求されるようになり、従来の材料では要求値を満足しない場合がしばしば生じるようになった。また油井管使用環境の悪化とともに耐応力腐食割れ性に対する要求も厳しくなり、より一層の耐応力腐食割れ性の向上が望まれている。

本発明は、C O₂環境下で優れた耐食性を示す0.15~0.25%のC、11.0~14.0%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管の低温韧性と耐応力腐食割れ性を向上させることを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らはマルテンサイト系ステンレス鋼の低温韧性および耐応力腐食割れ性を改善すべく、実験検討を重ねた。その結果、完全オーステナイト化された状態からの冷却途中における低溫オーステナイト域でフェライト・パーライト変態が生じない時間内にある一定量以上の加工を与えて室温まで冷却し、全部の組織をマルテンサイトとし

た後、A_{c1}点以下の温度範囲で適正な焼もどし処理を施すことにより、マルテンサイト系ステンレス鋼の低温韧性と耐応力腐食割れを改善し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、重量%でC 0.15~0.25%、Si 0.20~1.00%、Mn 0.20~1.00%、P 0.030%以下、S 0.0030%以下、Cr 11.0~14.0%を含有し、残部がFeおよび不可避の不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管をマンネスマンドレルミル方式で製造するに際し、最終熱間仕上げ加工工程において1000~850℃の温度範囲で断面減少率を13~80%とする加工を与え、室温まで冷却してマルテンサイト組織とした後、T (20 + log t) (T: °K, t: 時間) で定義される焼もどしパラメータを20500~21600の範囲とする焼もどし処理を施すようにしたものである。

【作用】

以下、本発明における钢管の成分組織、加工条件、熱処理条件を前述の通りに限定した理由につ

いて説明する。

① C 含有量

Cは材料の強度を高めるために添加されるが、0.15%未満では高温加熱中にMnフェライトが生成されで強度が低下し、0.25%を越えるときには低溫脆性が低下する。

② S i 含有量

S iは脱酸と強度を高めるために添加されるが、0.20%未満のときには脱酸が不充分となって熱間加工性、および低温脆性が悪化し、1.00%を越えると高温加熱中にMnフェライトが生成されて熱間加工性および強度が低下する。

③ M n 含有量

Mnは強度を高めるとともにMnSを形成して固溶Sを減少させることによる熱間加工性向上のために添加されるが、0.20%未満のときにはその効果が小さく、1.00%を越えると耐応力腐食割れ性に悪影響を与える。

④ P 含有量

Pが0.030%を越えるときには高温加熱中にそ

の偏析層にMnフェライトを生成し、穿孔時に欠陥が多発する。

⑤ S 含有量

Sは熱間加工性に悪影響を与える元素であり、その含有量が0.0030%を越えると熱間加工性が著しく悪化する。

⑥ C r 含有量

Crは耐食性向上のために必須の元素であるが、11.0%未満では耐食性が劣化し、14.0%を越えると高温加熱時にMnフェライトを生成して熱間加工性および強度が低下する。

最終熱間仕上げ温度を1000~850°Cの範囲としたのは、この加工温度が1000°Cを越えるときには加工速度かに再結晶を生じ、最終製品の降伏応力が57~81 kg/mm²となる熱処理を施した場合に低温脆性が劣化する。また、850°C未満のときには材料の強度が高過ぎて、圧延工具を著しく損耗させる。

最終熱間仕上げ加工工程（ホットストレッチャーデューサ）における加工量を13%以上としたの

は、第3図に示すように加工量が13%未満のときには低温オーステナイト域での加工の効果がなく、延性応力が57~60 kg/mm²の範囲になるような焼もどしを行った場合に低温脆性が悪化する。なお、上記加工量を80%以下としたのは、加工量が90%を超えるときには、加工量が多いことおよび加工中の温度低下により、加工に要する動力が著しく増大して、加工が困難になるとともに、加工用工具の損耗が著しくなる。

ここで、加工量は、加工前のパイプ断面積をA₀、加工後のパイプ断面積をAとする時の断面減少率であり、加工量 = [(A₀ - A) / A₀] × 100 (%) で表わされる。

なお、第3図は重量%でC 0.18%、Si 0.47%、Mn 0.49%、P 0.017%、S 0.001%、Cr 13.0%を含み残存実質的にFeよりなる外径175mmの素材ビレットからマンネスマンドレルミル圧延方式により最終熱間仕上げ加工温度 900~700°C、加工量30%で製造した外径114.3mm、肉厚8.88mmのチューブにおける焼もどしパラメータと1/2サイズ試験片を用いたシャルピー衝撃試験でのV.E.との関係を示した線図である。

うな熱処理を施した材料の、最終熱間仕上げ加工量と低温脆性の関係を示す線図である。ここで、低温脆性は1/2サイズ試験片によるシャルピー衝撃試験における0°Cでの吸収エネルギーE₀で評価した。

最終熱処理における温度と時間がT (20 + log t) (T: °K, t: 時間) で定義される焼もどしパラメータが20500 未満のときには第1図に示すように低温脆性が劣化し、上記パラメータが21600 を越えるときは同じく第1図に示すように降伏応力が58 kg/mm²に満たなくなる。

なお、第1図は第3図と同じ化学組成寸法の素材ビレットからマンネスマンドレルミル圧延方式により最終熱間仕上げ加工温度 900~700°C、加工量30%で製造した外径114.3mm、肉厚8.88mmのチューブにおける焼もどしパラメータと1/2サイズ試験片を用いたシャルピー衝撃試験でのV.E.との関係を示した線図である。

【実施例】

重量%でC 0.17%、Si 0.47%、Mn

0.48%、P 0.017%、S 0.001%、Cr 13.0%を含み残部実質的にFeよりなる外径175mmの素材ビレットから本発明の方法により製造した外径114.3mm、肉厚8.88mmチューブの、1/2サイズ試験片によるシャルピー衝撃試験での ΔE_0 およびNACEのTR-01-77で規定されている液中の定荷重応力腐食割れ試験における破断限界応力 σ_{th} と規定された最小降伏応力(SMYS=56.0 kg/mm²)との比を、同じ化学組成、寸法の素材ビレットより製造し、1000°C×40分空冷の焼単処理後、各種焼もどし条件を施した材料のそれらと比較して第1表に示す。

第1表によれば、本発明の方法により製造されたチューブは、通常の焼単+焼もどし方法で製造された材料に比べて、すぐれた低温韌性と耐応力腐食割れ性を示すことが認められる。

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、CO₂環境下で優れた耐食性を示す0.15~0.25%のC、11.0~14.0%のCrを含有するマルテンサイト系ステン

レス鋼目無鋼管の低温韌性と耐応力腐食割れ性を向上させることができる。したがって、本発明は、近年、機削環境の悪化によるこの鋼種の鋼目無鋼管需要が著しく増加していることから見て、その工業的価値が大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図はマルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管の熱処理における焼もどしパラメータとシャルピー吸収エネルギーおよび降伏応力の関係を示す線図、第2図はマルテンサイト系ステンレス鋼のCCT曲線を示す線図、第3図はマルテンサイト系ステンレス鋼目無鋼管製造中の最終熱間仕上げ加工量とシャルピー吸収エネルギーの関係を示す線図である。

代理人弁理士塙川修治

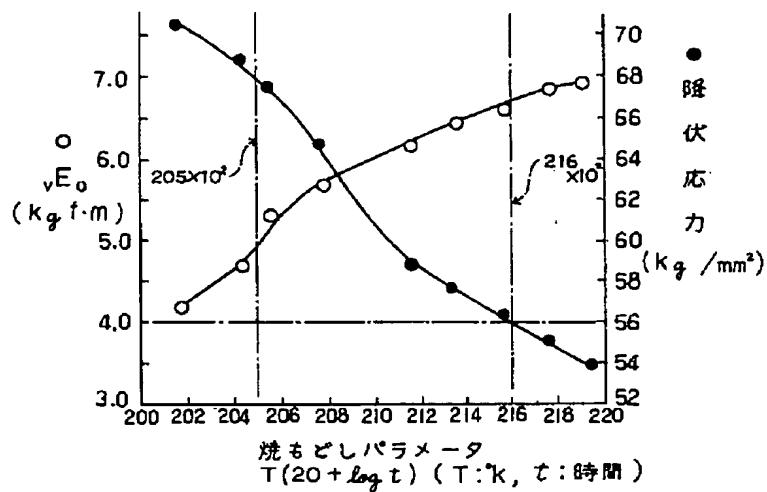
第1表

| 区分 | 最終熱間仕上げ加工温度(°C) | 最終熱間仕上げ加工量(%) | 焼 溶 条 件 | 焼もどしパラメータ | ΔE_0 (kgf·m) | 降伏応力(Kg/mm ²) | $\sigma_{th}/SMYS$ |
|------|-----------------|---------------|----------------|-----------|----------------------|---------------------------|--------------------|
| 本発明法 | 850 ～700 | 30 | なし | 20550 | 5.05 | 66.7 | 0.76 |
| | 870 ～720 | 30 | なし | 20760 | 5.76 | 64.4 | 0.79 |
| | 850 ～710 | 30 | なし | 21060 | 6.20 | 58.8 | 0.82 |
| | 820 ～690 | 30 | なし | 21560 | 6.70 | 56.3 | 0.85 |
| 比較法 | 840 710 | 30 | 1000°C ×40分 | 19060 | 1.20 | 65.0 | 0.62 |
| | 850 ～710 | 30 | なし | 19460 | 3.25 | 62.0 | 0.64 |
| | 820 ～680 | 30 | なし | 19860 | 3.87 | 60.0 | 0.67 |
| | 860 ～730 | 30 | なし | 20260 | 4.62 | 57.6 | 0.73 |

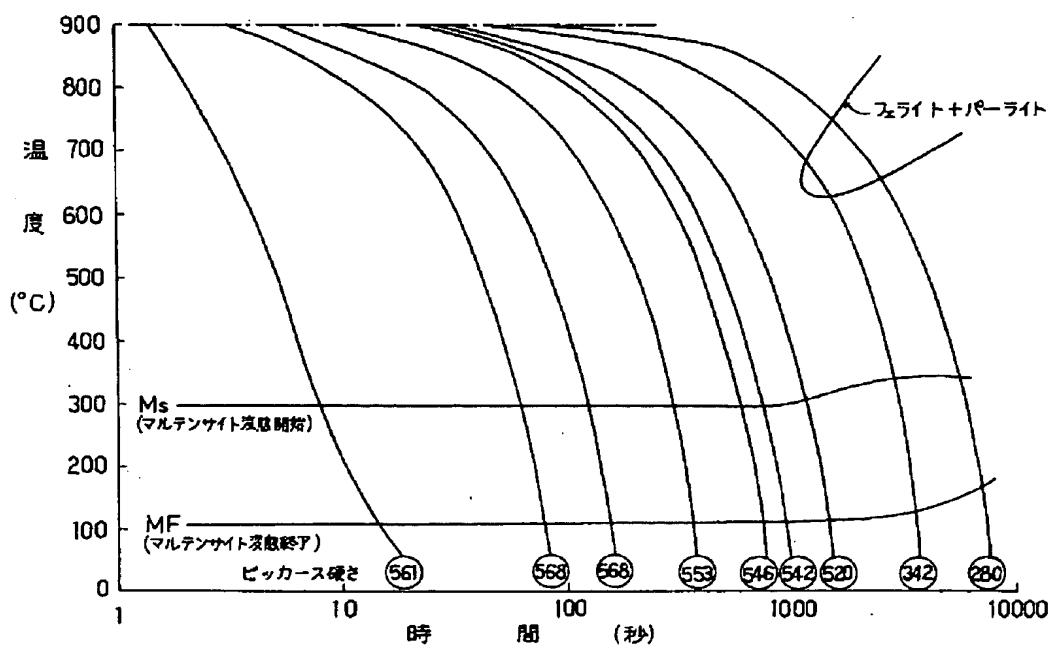
* T(20 + log t) (T:°K, t:時間)

** σ_{th} : NACE液中の定荷重応力腐食割れ試験における破断限界応力SMYS: 規定された降伏応力の最小値、この場合56Kg/mm²

第 1 図



第 2 図



第3図

